

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

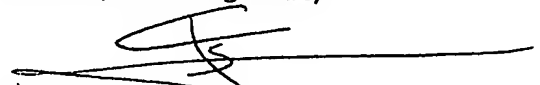

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 09 INPI LYON LIEU 0210913 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 04 SEP. 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02122		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES ESSON Jean-Pierre Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon B.P. 62 69192 SAINT-FONS	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date .. / .. / ..
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date ... / ... / ...
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date .. / .. / ..
Demande de brevet initiale		N°	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Fibres et fibrilles, leur procédé d'obtention, articles obtenus à partir de ces fibres et/ou fibrilles.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date .. / .. / .. N° Pays ou organisation Date / / .. N° Pays ou organisation Date / / .. N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		KERMEL	
Prénoms			
Forme juridique		SAS	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	20, rue Ampère	
	Code postal et ville	68000	COLMAR
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 69 INPI LYON LEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0210913		14 SEPT 2002	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			R 02122		
6 MANDATAIRE					
Nom			ESSON		
Prénom			Jean-Pierre		
Cabinet ou Société			RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			05/09/95		
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon B.P.62			
	Code postal et ville	69192	SAINT-FONS CEDEX		
N° de téléphone (facultatif)			04 72 89 69 52		
N° de télécopie (facultatif)			04 72 89 69 68		
Adresse électronique (facultatif)					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  ESSON Jean-Pierre			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI (R. FAVRE) 		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Fibres et fibrilles, leur procédé d'obtention, articles obtenus à partir de ces fibres et/ou fibrilles

La présente invention concerne notamment de nouvelles fibres et fibrilles ainsi qu'un procédé d'obtention de ces fibres et fibrilles. Elle concerne également des articles obtenus à partir de ces fibres et fibrilles, tels que des articles non-tissés.

Dans le domaine de l'isolation électrique notamment, on cherche à obtenir des produits présentant une bonne résistance à la température et de bonnes propriétés mécaniques et/ou de bonnes propriétés diélectriques. Ces produits peuvent par exemple être des articles non tissés réalisés à partir de fibres thermostables. Dans un tel article, une bonne cohésion des fibres thermostables est nécessaire pour l'obtention d'un bon niveau de propriétés mécaniques, voire également une structure homogène et dense de l'article pour l'obtention des propriétés diélectriques. Dans ce but, on cherche à obtenir une bonne cohésion des fibres thermostables au niveau de l'article. On cherche aussi à obtenir une structure homogène et compacte au niveau de l'article. Ces articles, selon leur structure (notamment leur densité) et/ou leur formulation, peuvent avoir une fonction de renfort mécanique et/ou diélectrique.

Le document US 2 999 788 propose par exemple de préparer des particules de polymères synthétiques ou "fibrilles" ayant une structure particulière, utilisables avec des fibres à base de polymères synthétiques pour la réalisation de structures fibreuses cohérentes par voie papetière. Une opération de pression à chaud peut être réalisée sur ces structures, entraînant un fluage des fibrilles. Mais la préparation de telles fibrilles, réalisée par précipitation en milieu cisailé est compliquée et onéreuse. Par ailleurs ces fibrilles doivent rester en milieu aqueux pour être utilisées directement. De ce fait elles ne peuvent ni être isolées ni transportées aisément, ce qui en limite l'utilisation.

Le document FR 2 163 383 propose de préparer des articles non tissés constitués par une nappe de fibres à base d'un matériau infusible ou présentant un point de fusion supérieur à 180°C, les fibres étant liées entre elles au moyen d'un liant polyamide-imide, utilisé en proportion de 5 à 150% du poids de fibres sèches mises en œuvre. Mais l'imprégnation de la résine se fait en solution dans un solvant, ce qui a pour conséquence des effets néfastes sur les caractéristiques des non tissés.

Pour améliorer la faisabilité des nappes non-tissées, le document FR 2 156 452 propose de préparer par voie humide des nappes non-tissées de fibres constituées de matériau infusible ou présentant un point de fusion supérieur à 180°C, liées entre elles par du polymère thermoplastique en poudre.

Si l'obtention de ces nappes peut, en théorie, être réalisée par voie papetière, en pratique, leur réalisation industrielle est difficile : en effet le mélange fibres synthétiques-

liant à base de résine présente une trop faible cohésion pour pouvoir être manipulé et en particulier un tel mélange n'a pas la cohésion suffisante pour pouvoir être préparé de manière dynamique, par exemple sur une machine papetière du commerce ; de telles nappes sont réalisables principalement sur des appareils de laboratoire du type

5 "Formette Franck", c'est-à-dire de manière statique et en discontinu comme cela ressort des exemples.

Le document FR 2 685 363 propose de préparer par voie humide un papier constitué de fibres présentant une tenue thermique supérieure ou égale à 180°C, liées entre elles au moyen d'un liant fibreux et d'un liant chimique.

10 L'utilisation de liants pour assurer la cohésion des fibres dans les articles par exemple non tissés entraîne notamment des difficultés et des coûts au niveau de la mise en œuvre de ces liants.

La présente invention propose de nouvelles fibres et fibrilles pouvant être mis en œuvre pour la préparation d'articles ne présentant pas les inconvénients précédents.

15 L'invention propose également un procédé d'obtention de ces fibres et fibrilles, ainsi que des articles obtenus à partir de ces fibres et fibrilles, tels que des articles non-tissés. La partie thermoplastique de la fibre ou fibrille de l'invention joue notamment le rôle du liant chimique décrit ci-dessus. Elle présente notamment la propriété de "fluer" sous contrainte de pression et de température. Ainsi la cohésion des fibres thermostables dans ces

20 articles est assurée, leur niveau de propriétés thermiques et mécaniques est très satisfaisant. Ces articles peuvent présenter une structure homogène et dense, et donc un bon niveau de propriétés diélectriques.

Dans ce but, le premier objet de l'invention concerne une fibre ou fibrille formée à partir d'un mélange de polymères comprenant au moins :

- 25
- un polymère thermostable
 - et
 - un polymère thermoplastique

Le second objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une telle fibre ou fibrille.

30 Dans un troisième objet, l'invention propose des articles obtenus à partir de ces fibres ou fibrilles.

Le polymère thermostable de l'invention est de préférence infusible ou présente une température de transition vitreuse supérieure à 180°C, de préférence supérieure ou égale à 230°C, ou supérieure. Le polymère thermostable de l'invention présente une

35 tenue thermique (c'est-à-dire une conservation de ses propriétés physiques notamment) à long terme à une température supérieure à 180°C. Ce polymère thermostable est de

préférence choisi parmi les polyaramides et les polyimides. On peut citer comme exemple de polyaramides les polyamide aromatiques tels que le polymère connu sous le nom commercial Nomex®, ou les polyamides imide tels que le polymère connu sous le nom commercial Kermel®. Comme exemple de polyimides on peut citer les polyimides
5 obtenus selon le document EP 0119185, connus sous le nom commercial P84®. Les polyamides aromatiques peuvent être tels que décrits dans le brevet EP 0360707. Ils peuvent être obtenus selon le procédé décrit dans le brevet EP 0360707.

Le polymère thermoplastique de l'invention présente avantageusement une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 250°C, de préférence inférieure
10 ou égale à 230°C. Par la suite on notera "température de transition vitreuse" T_g .

De préférence le polymère thermoplastique est choisi dans le groupe comprenant le polychlorure de vinyle noté PVC par la suite, le polyfluorure de vinylidène noté PVdF par la suite, le polyphénylène sulfure noté PPS par la suite, le polyphénylène éther noté PPE par la suite, le polyéther cétone noté PEK par la suite, les polysulfones notés PSU
15 par la suite, tels que le polyéther sulfone noté PESU par la suite ou le polyphénylène sulfone noté PPSU par la suite.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polymère thermoplastique et le polymère thermostable sont solubles dans un même solvant. Avantageusement le solvant est polaire aprotique. Il est plus préférentiellement choisi
20 parmi la DMEU, le DMAC, le NMP, le DMF.

Avantageusement la fibre ou fibrille de l'invention comprend au moins 10% en poids de polymère thermoplastique.

Les fibrilles sont de petites particules non granulaires fibreuses ou en forme de pellicules qui ne sont pas rigides. Deux de leurs trois dimensions sont de l'ordre de
25 quelques microns. Leur petitesse et leur souplesse permettent de les déposer dans des configurations physiquement entrelacées comme celles qu'on trouve couramment dans les papiers formés à partir de pulpe.

La fibre de l'invention présente de préférence un titre compris entre 0.5 dtex et 13.2 dtex. La fibre de l'invention présente de préférence une longueur comprise entre 1 et 100
30 mm.

La fibre de l'invention peut présenter des formes de section variées telles qu'une forme ronde, trilobée, « plate ». Par fibre de forme de section plate on entend une fibre dont le rapport longueur/largeur est supérieur ou égal à 2.

La fibre ou fibrille de l'invention peut être traitée par ensimage.

35 Le second objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une fibre telle que décrite ci-dessus.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- mélanger un polymère thermostable et un polymère thermoplastique
- filer le mélange

Tout moyen connu de l'homme du métier pour mélanger deux polymères peut être utilisé. De préférence le mélange des polymères est obtenu par dissolution des polymères dans au moins un solvant commun. Le polymère thermoplastique et le polymère thermostable peuvent être dissous ensemble, simultanément ou successivement dans un solvant ou un mélange de solvants miscibles entre eux, dans un seul réacteur par exemple. Les polymères peuvent également être dissous séparément dans un même solvant ou dans des solvants différents miscibles entre eux, par exemple dans deux contenants différents, puis les solutions de polymère mélangées ensemble.

Les conditions de dissolution, telles que la température, sont déterminées par l'homme du métier suivant la nature des polymères et du (des) solvant(s) utilisés. La dissolution peut par exemple être réalisée à chaud, avec agitation, pour faciliter la dissolution.

La dissolution peut être réalisée à température ambiante. De préférence la température de dissolution est comprise entre 50 et 150°C.

Le(s) solvant(s) de dissolution est (sont) avantageusement un solvant polaire aprotique. On peut utiliser une diméthylalkylène urée, par exemple la diméthyléthylène urée (DMEU) ou la diméthylpropylène urée. De préférence il est choisi parmi la DMEU; le diméthylacétamide (DMAC), la N-méthyl pyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF). Le solvant de dissolution peut être un mélange de solvants polaires aprotiques, par exemple un mélange de diméthyléthylène urée et d'un solvant polaire aprotique anhydre tel que la NMP, le DMAC, le DMF, la tétraméthylurée ou la γ -butyrolactone.

La solution de polymères obtenue après dissolution est appelée collodion. La solution obtenue est de préférence limpide.

La concentration totale en poids des polymères par rapport à la solution est de préférence comprise entre 5 et 40%.

La solution peut également comprendre des additifs tels que des pigments, des agents de renfort, des stabilisants, des matifiants.

La solution doit de plus présenter une viscosité permettant son filage, généralement comprise entre 100 et 1000 poises. Pour un filage humide, la viscosité est de préférence comprise entre 400 et 800 poises mesurée au moyen d'un viscosimètre connu dans le commerce sous la marque EPPRECHT RHEOMAT 15. Pour un filage à sec, la viscosité est de préférence comprise entre 1500 et 3000 poises.

Le mélange des polymères peut également être réalisé en ligne lors de l'étape de filage, par exemple par injection en ligne de chaque polymère -dissous ou non dans un solvant- lors du processus de filage.

5 Toute méthode de filage d'un mélange de polymères, en particulier d'une solution de polymères, connue de l'homme du métier peut être utilisée ici dans le cadre de l'invention.

On peut citer par exemple le filage à sec, selon lequel la solution de polymères (substance fibrogène à l'état de solution) est extrudée à travers des capillaires dans un environnement favorable à l'élimination du solvant, par exemple dans une atmosphère évaporatoire maintenue à une température voisine ou supérieure au point d'ébullition du solvant, permettant la solidification des filaments. Les filaments à la sortie de l'enceinte évaporatoire sont débarrassés de leur solvant résiduel. Pour cela ils peuvent être lavés avec de l'eau, éventuellement bouillante et sous pression; séchés de manière habituelle, de préférence à une température supérieure à 80°C. Ils peuvent aussi être traités thermiquement à une température supérieure ou égale à 160°C sous pression réduite, et/ou sous atmosphère inerte. Après être débarrassés de leur solvant résiduel ils peuvent être étirés par exemple à une température supérieure à 250°C, de préférence supérieure à 300°C, de préférence en absence d'oxygène.

20 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la méthode de filage est un filage humide, selon lequel la solution de polymères (solution de substance fibrogène) est extrudée dans un bain coagulant.

La température de la solution de filage peut varier dans de grandes limites selon la viscosité de la solution à filer. Par exemple une solution présentant une faible viscosité peut facilement être extrudée à température ordinaire, tandis qu'il est préférable d'extruder à chaud, par exemple à 120°C ou même plus, une solution de viscosité élevée pour éviter d'utiliser de trop grandes pressions à la filière. La solution de filage est avantageusement maintenue entre 15 et 40°C, de préférence entre 15 et 25°C.

Le bain coagulant utilisé dans le procédé selon l'invention est de préférence une solution aqueuse contenant de 30 à 80% en poids, de préférence de 40 à 70% en poids d'un solvant ou mélange solvant, de préférence une diméthylalkylène urée (DMAU) ou le DMF ou leur mélange, quoique l'on ait souvent avantage à utiliser un bain contenant plus de 50% en poids de solvant pour obtenir des filaments de meilleure étirabilité, donc de meilleures propriétés finales.

De préférence les polymères de la solution à filer ont des vitesses de coagulation proches.

La vitesse de filage dans le bain coagulant peut varier dans de grandes limites, en fonction de sa concentration en solvant et de la distance de parcours des filaments dans

ce bain. Cette vitesse de filage dans le bain coagulant peut être choisie aisément entre 10 et 60 m/min, par exemple, quoique des vitesses plus élevées puissent être atteintes. On n'a généralement pas avantage à filer à des vitesses inférieures pour des raisons de rentabilité du procédé. Par ailleurs, des vitesses trop élevées de filage dans le bain coagulant diminuent l'étirabilité des filaments dans l'air. La vitesse de filage dans le bain coagulant sera donc choisie pour tenir compte à la fois de la rentabilité et des qualités désirées sur le filament terminé.

Les filaments sortant du bain coagulant à l'état de gel sont ensuite étirés, par exemple dans l'air, à un taux défini par le rapport $(V_2/V_1)*100$, V_2 étant la vitesse des rouleaux d'étirage, V_1 celle des rouleaux délivreurs. Le taux d'étirage des fils à l'état de gel est supérieur à 100%, de préférence supérieur ou égal à 110% ou même supérieur, par exemple supérieur ou égal à 200%.

Après étirage, de préférence dans l'air, généralement réalisé par passage entre deux séries de rouleaux, on élimine le solvant résiduel des filaments par des moyens connus, généralement au moyen d'un lavage à l'eau circulant à contre-courant ou sur des rouleaux laveurs, de préférence à température ambiante.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la méthode de filage est un filage à sec.

Dans les deux procédés de filage décrits ci-dessus (filage à sec et filage humide), les filaments lavés sont alors séchés par des moyens connus, par exemple dans un séchoir ou sur des rouleaux. La température de ce séchage peut varier dans de grandes limites ainsi que la vitesse qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée. On a généralement avantage à effectuer un séchage avec élévation progressive de la température, cette température pouvant atteindre et même dépasser 200°C par exemple.

Les filaments peuvent subir ensuite un surétirage à chaud pour améliorer leurs qualités mécaniques et en particulier leur ténacité, ce qui peut être intéressant pour certains emplois.

Ce surétirage à chaud peut être effectué par tout moyen connu : four, plaque, rouleau, rouleau et plaque, de préférence dans une enceinte fermée. Il est effectué à température d'au moins 150°C, pouvant atteindre et même dépasser 200 à 300°C. Son taux est généralement d'au moins 150% mais il peut varier dans de grandes limites selon les qualités désirées pour le fil fini. Le taux d'étirage total est alors d'au moins 250%, de préférence au moins 260%.

L'ensemble étirage et éventuellement surétirage peut être effectué en un ou plusieurs stades, en continu ou en discontinu avec les opérations précédentes. De plus le

surétirage peut être combiné avec le séchage. Il suffit pour cela de prévoir, à la fin du séchage, une zone de température plus élevée permettant le surétirage.

Les filaments obtenus sont ensuite coupés sous forme de fibres selon une méthode connue de l'homme du métier

5 L'invention concerne également un procédé de préparation de fibrilles tels que décrits ci-dessus. Le procédé comprend les étapes suivantes :

- mélanger un polymère thermostable et un polymère thermoplastique
- précipiter le mélange sous contrainte de cisaillement

10 Le mélange du polymère thermostable et du polymère thermoplastique peut être réalisé d'une manière analogue à celle décrite ci-dessus.

Les fibrilles de l'invention peuvent notamment être obtenus en précipitant une solution de polymères dans un appareil de fibrillation du type décrit dans le brevet US 3 018 091, dans lequel les polymères sont cisailés tandis qu'ils précipitent.

15 L'invention concerne également, dans un troisième objet, les articles notamment non tissés obtenus à partir des fibres et fibrilles décrits ci-dessus. Les articles non tissés se présentent sous forme de feuilles, films, feutres et de manière générale ils désignent toute structure fibreuse cohérente ne faisant intervenir aucune opération textile telle que filature, tricotage, tissage.

20 L'article peut être obtenu à partir d'un seul type de fibres ou au contraire de mélanges de fibres. L'article non tissé de l'invention comprend au moins en partie des fibres et/ou fibrilles de l'invention. L'article de l'invention peut comprendre des fibres de natures différentes et/ou des fibrilles de natures différentes. Outre les fibres et/ou fibrilles de l'invention, l'article non tissé peut comprendre par exemple des fibres et/ou des fibrilles thermostables ou de renfort du type para-aramide, méta-aramide, polyamide
25 imide etc.

L'article non tissé peut comprendre par exemple des fibres selon l'invention et des fibres thermostables. Dans le cas où l'article comprend des fibrilles, l'article peut par exemple comprendre des fibres selon l'invention et des fibrilles de polymère thermostable selon un premier mode de réalisation ; ou l'article peut par exemple
30 comprendre des fibres thermostables et des fibrilles selon l'invention selon un autre mode de réalisation.

L'article non tissé de l'invention peut être obtenu par une méthode et un appareil pour préparer un article non tissé connus de l'homme du métier. L'article de l'invention est généralement obtenu par mise en œuvre d'une étape de « nappage », c'est-à-dire
35 une étape de répartition des fibres et/ou fibrilles sur une surface, puis d'une étape de « consolidation » de la structure obtenue.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'étape de « nappage » est réalisée par « voie sèche » (« drylaid »), par exemple à partir notamment de fibres de l'invention dont la longueur est comprise entre 40 et 80 mm. Les fibres peuvent par exemple être traitées à l'aide d'une machine ordinaire de cardage.

5 Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, l'étape de « nappage » est réalisée par « voie humide » ou « voie papetière » (« wetlaid »). Les fibres utilisées dans ce mode de réalisation ont généralement une longueur comprise entre 2 et 12 mm, de préférence entre 3 et 7 mm, et leur titre, exprimé en décitex est
10 généralement compris entre 0,5 et 20. Il est théoriquement possible d'utiliser des fibres de longueur supérieure à 12 mm, mais en pratique des fibres plus longues s'enchevêtrent, nécessitant une plus grande quantité d'eau, ce qui rend le procédé plus lourd et plus compliqué.

Selon ce mode de réalisation, l'article non tissé est obtenu par introduction dans l'eau, des différents constituants de l'article : les fibres et un liant fibreux composé d'une
15 pulpe à base d'un polymère synthétique possédant une tenue thermique supérieure ou égale à 180°C (telle qu'une pulpe para-aramide) et/ou de fibrilles à base d'un polymère synthétique possédant une tenue thermique supérieure ou égale à 180°C et/ou de fibrilles selon l'invention, et éventuellement d'autres adjuvants, additifs ou charges souhaités.

20 La pulpe à base d'un polymère synthétique possédant une tenue thermique supérieure ou égale à 180°C a été généralement obtenue à partir de fibres de longueur habituelle, notamment des fibrilles, de manière connue, pour lui donner un grand nombre de points d'accrochage et augmenter ainsi sa surface spécifique. Parmi les fibres synthétiques, seules les fibres très cristallisées peuvent être fibrillées. C'est le cas de
25 polyamides et polyesters totalement aromatiques, mais d'autres polymères très cristallisés, sont scindables suivant l'axe des fibres ou fibrillables.

Pour améliorer certaines propriétés, des adjuvants, additifs ou charges peuvent également être utilisés dans des proportions diverses selon les propriétés désirées; par exemple du mica peut être introduit pour augmenter encore les propriétés diélectriques
30 de l'article.

La « voie papetière » de préparation d'articles non tissés est connue de l'homme du métier.

L'étape de « consolidation » de la structure obtenue par nappage tel que décrit ci-dessus, peut être réalisée selon toute méthode connue de l'homme du métier. De
35 préférence la « consolidation » est réalisée thermiquement, par exemple par pressage thermique de l'article. La température de pressage thermique est généralement supérieure à la température de transition vitreuse du polymère thermoplastique des fibres

et/ou fibrilles de l'invention contenus dans l'article. De préférence la température de pressage thermique est comprise entre la température de transition vitreuse et la température de ramollissement du polymère thermoplastique.

5 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la température de pressage thermique est comprise entre 200 et 350°C. De préférence la pression est supérieure ou égale à 5 bars.

Ce pressage assure la densification et la consolidation de l'article de l'invention. Il s'accompagne généralement d'un fluage du polymère thermoplastique des fibres et/ou fibrilles de l'invention contenus dans l'article à travers la structure de l'article.

10 Le pressage thermique n'est pas limité au niveau de sa mise en œuvre. Tout moyen de pressage thermique d'un article non tissé peut être utilisé.

Le pressage peut par exemple être mis en œuvre à l'aide d'une presse ou d'une calandre à rouleaux chauffés. Il est possible de réaliser plusieurs passages sur l'appareil de pressage de manière à obtenir la densité souhaitée.

15 La méthode de pressage thermique préférée de l'invention est le calandrage.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le pressage thermique est réalisé à l'aide d'une presse en continu.

20 Les articles obtenus par ce pressage sont divers et variés selon les conditions du pressage thermique mises en œuvre -notamment la température, la pression et le temps de pressage- et selon la formulation de l'article -notamment la quantité de fibres et/ou fibrilles de l'invention contenus dans l'article et la quantité de polymère thermoplastique présente dans ces fibres et/ou fibrilles-.

Le choix de ces paramètres est réalisé en fonction du type d'articles et des propriétés recherchées sur cet article.

25 Le rôle des articles varie selon leur densité et donc selon leurs propriétés de rigidité / diélectriques. Ils peuvent par exemple être utilisés dans un système d'isolation dans lequel l'isolant principal est une huile ou une résine, comme « espaceur » ou « renfort » mécanique à intercaler entre deux pièces à isoler électriquement. Les articles peuvent également être utilisés directement comme isolant dans des systèmes d'isolation de type
30 « secs ».

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples décrits ci-dessous.

Exemples 1 à 3 : Préparation du mélange polymère thermoplastique / polymère thermostable

Exemple 1

5

On introduit dans un réacteur chauffé et agité 180kg de solvant DMEU. Ce solvant est d'abord chauffé à une température comprise entre 60°C et 120°C. Le polymère PESU (MW 80000 à 90000 g/mol) sous forme de granulés lenticulaires est introduit dans le solvant chaud, en 10 fractions égales. Le temps nécessaire entre chaque fraction est fonction de l'intensité de l'agitation, et de la température. Le polymère est introduit jusqu'à représenter 20 à 40% en poids du mélange.

La teneur en polymère dans le milieu influe sur sa viscosité. A titre d'exemple, à 21% la viscosité à 25°C est de 350 poises ; à 28% la viscosité est de 460 poises.

15

Le mélange du polymère thermoplastique PESU avec le polyamide imide Kermel® est réalisé par mélange à chaud, entre 60 et 120°C, du milieu décrit ci-dessus contenant le PESU et d'une solution à 21% en poids de polyamide imide Kermel® dans le solvant DMEU (MW 150000 g/mol en équivalents polystyrène, viscosité : 600 poises à 25°C). La proportion des deux solutions dans le mélange est exprimée en proportion de polymère PESU dans la matière sèche et est comprise entre 40 et 60%.

20

Exemple 2:

Un mélange polyamide-imide Kermel® / PESU est obtenu directement par dissolution du polymère PESU dans une solution à 13% en poids de polyamide imide Kermel® dans le solvant DMEU, à l'aide d'un appareil de mélange à haut gradient de cisaillement, et fort taux de recyclage.

25

Exemple 3 :

30

Un milieu contenant le PESU est préparé selon le mode opératoire de l'exemple 1. Le mélange avec le polyamide imide Kermel® (sous la forme d'une solution à 21% en poids de polyamide imide Kermel® dans le solvant DMEU) est réalisé lors du filage, par injection conjointe des deux solutions dans une conduite commune, en amont de mélangeurs statiques implantés dans cette conduite qui alimente le métier de filature. Le respect des proportions des deux solutions dans le mélange est assuré par l'ajustement des vitesses de rotation de pompes volumétriques.

35

Exemples 4 et 5 : Filage des mélanges polymère thermoplastique/ polymère thermostable

5 **Exemple 4 :**

Les mélanges PESU/polyamide imide Kermel® des exemples 1 à 3 sont filés selon un procédé de filage humide. La part de polymère PESU est de 40% en poids. Les conditions ci-dessous présentent à titre d'exemple les paramètres de filage utilisés :

10 Filières 10.000 trous de 50µm

Bain de coagulation à 55% de solvant, 19°C

Vitesse de filage 14 m/min

Taux d'étirage : 2 x

Titre final obtenu : 4.4 dtex

15

La fibre est séchée, frisée et coupée dans des conditions conventionnelles (longueur des fibres=60 mm).

Exemple 5 :

20

Les mélanges PESU/polyamide imide Kermel® des exemples 1 à 3 sont filés selon un procédé de filage humide. La part de polymère PESU est de 50%. Les conditions ci-dessous présentent à titre d'exemple les paramètres de filage utilisés :

Filières 10.000 trous de 40µm

25 Bain de coagulation à 60% de solvant, 19°C

Vitesse de filage 14 m/min

Taux d'étirage : 2 x

Titre final obtenu : 2.2 dtex

30

La fibre est séchée dans des conditions conventionnelles. Le frisage et la coupe se font dans des conditions conventionnelles

Exemples 6 à 8 : Articles

35

Des articles non tissés de différents grammages sont préparés à partir des fibres de l'exemple 4 par « voie sèche » et « consolidation » (cardage, nappage, calandrage) selon une méthode connue de l'homme du métier.

Le matériel mis en œuvre est le suivant :

- 5 • carte de type Garnett® à sortie parallèle
- nappeur Asselin®
- calandre KTM®

Le tableau 1 décrit les conditions opératoires mises en œuvre et les caractéristiques des articles obtenus.

10 Les propriétés mécaniques de force et allongement à la rupture sont mesurées selon la norme NF-EN 29073-3 de décembre 1992. L'épaisseur des articles est mesurée à l'aide d'un micromètre de type Palmer®.

Tableau 1

Exemples	Exemple 6	Exemple 7(*)	Exemple 8
Vitesse de calandrage (m/min)	5	5	5
Température de calandrage (°C)	250	250	270
Pression de calandrage (bars)	6	6	6
Grammage (g/m ²)	42	60	65
Epaisseur (µm)	50	65	70
Densité (g/cm ³)	0.84	0.92	0.93
Force rupture sens machine (N/5cm)	20.2	41	60.9
Allongement rupture sens machine (%)	1.4	2.1	2.9

15 (*) l'article selon l'exemple 7 a subi deux passages de calandrage.

On observe le fluage et la densité obtenue après calandrage.

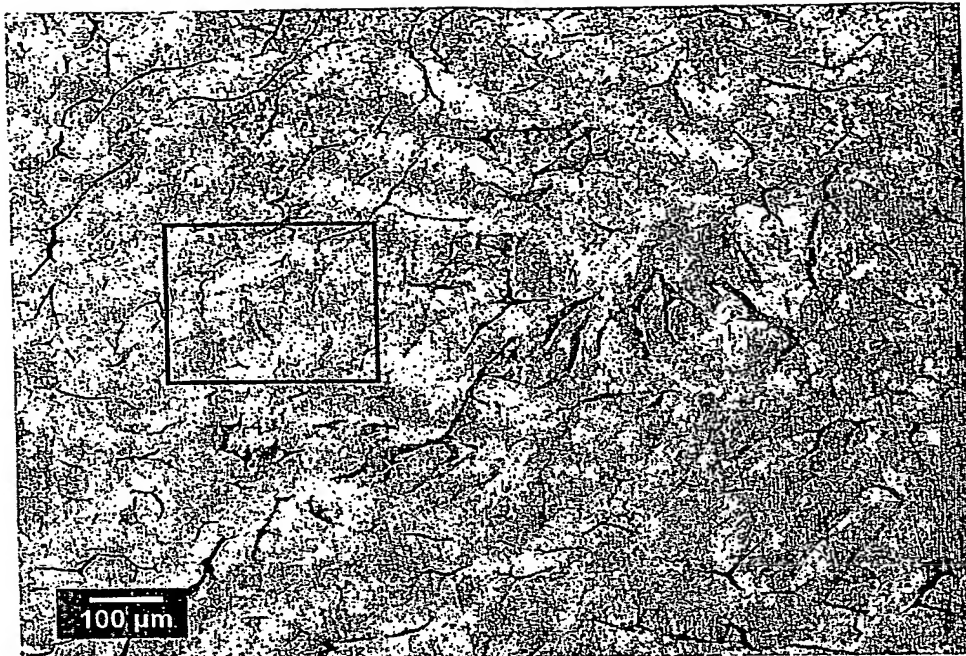
La figure 1 est une photographie de la surface de l'article selon l'exemple 8 après calandrage.

20 La figure 2 est une photographie de la section de l'article selon l'exemple 8 après calandrage.

REVENDEICATIONS

1. Fibre ou fibrille, caractérisée en ce qu'elle est formée à partir d'un mélange de polymères comprenant au moins :
5
 - un polymère thermostable
 - et
 - un polymère thermoplastique
- 10 2. Fibre ou fibrille selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère thermostable est choisi parmi les polyamides aromatiques, les polyamides imide aromatiques ou les polyimides
- 15 3. Fibre ou fibrille selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique présente une Tg inférieure ou égale à 250°C, de préférence inférieure ou égale à 230°C.
- 20 4. Fibre ou fibrille selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est choisi dans le groupe comprenant le polychlorure de vinyle, le polyfluorure de vinylidène, le polyphénylène sulfure, le polyphénylène éther, le polyéther cétone, les polysulfones tels que le polyéther sulfone, le polyphénylène sulfone.
- 25 5. Fibre ou fibrille selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique et le polymère thermostable sont solubles dans un même solvant.
- 30 6. Fibre ou fibrille selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le mélange de polymères comprend au moins 10% en poids de polymère thermoplastique.
- 35 7. Procédé de préparation d'une fibre selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant les étapes suivantes :
 - mélanger un polymère thermostable et un polymère thermoplastique
 - filer le mélange

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le mélange est réalisé par dissolution des polymères dans un solvant
- 5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant est un solvant polaire aprotique
- 10 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi la DMEU, le DMAC, le NMP, le DMF.
- 11 11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le filage est un filage humide.
- 12 12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le filage est un filage à sec
- 15 13. Procédé de préparation de fibrilles selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant les étapes suivantes :
 - mélanger un polymère thermostable et un polymère thermoplastique
 - précipiter le mélange sous contrainte de cisaillement
- 20 14. Article comprenant au moins des fibres et/ou fibrilles selon l'une des revendications 1 à 6
- 25 15. Article selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est obtenu par « nappage » au moins des fibres et/ou fibrilles par « voie sèche » et « consolidation » de la structure obtenue
- 30 16. Article selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est obtenu par « nappage » au moins des fibres et/ou fibrilles par « voie humide » et « consolidation » de la structure obtenue
- 35 17. Article selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que la « consolidation » est réalisée par pressage thermique à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère thermoplastique des fibres et/ou fibrilles de l'invention contenus dans l'article.



18

Figure 1

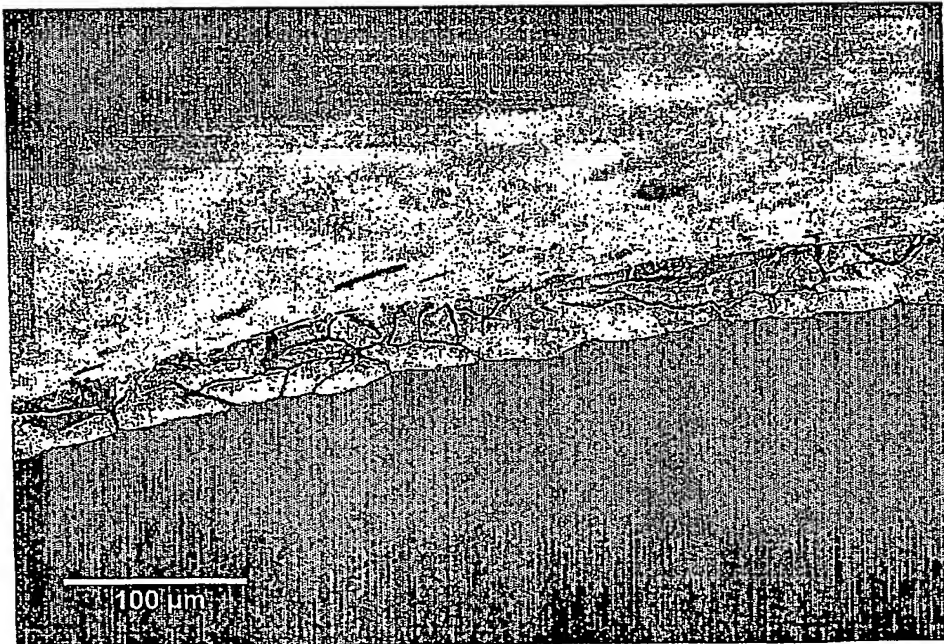
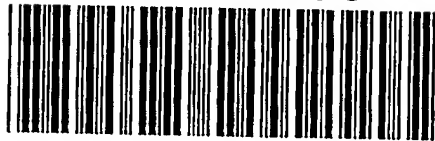


Figure 2

PCT Application

FR0302495



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.